

Requested document:**EP0464244 click here to view the pdf document**

Sensor for detecting reducing gases

Patent Number: EP0464244

Publication date: 1992-01-08

Inventor(s): FLEISCHER MAXIMILIAN DIPL-PHYS (DE); MEIXNER HANS DR DIPL-PHYS (DE)

Applicant(s): SIEMENS AG (DE)

Requested Patent: EP0464244, B1

Application Number: EP19900112781 19900704

Priority Number (s): EP19900112781 19900704

IPC Classification: G01N27/12

EC Classification: G01N27/12

Equivalents: DE59009247D

Cited Documents: DE2651160; DE2007937; FR2298104; FR2393302; DE3700256; GB1477082; US4453151

Abstract

A sensor for detecting reducing gases based on a semiconducting material which is sensitive to reducing gases and consists of one or more semiconducting metal oxides, comprises a contact electrode system (3) for measuring the electrical conductivity of the material, a heating system for heating the sensor at a predetermined operating temperature, a protective casing which protects the sensor against external mechanical effects and a mounting base. The material sensitive to reducing gases consists of Ga₂O₃ ceramic and the predetermined operating temperature is below 700 DEG C, preferably in a range of 550-600 DEG C. The material sensitive to reducing gases takes the form of a thin Ga₂O₃ layer (2) on an electrically nonconducting substrate (1). The substrate (1) preferably consists of a BeO body. The contact electrode system (3) is preferably embedded in the thin Ga₂O₃ layer (2).



Data supplied from the esp@cenet database - I2



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 464 244 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: **90112781.1**

⑮ Int. Cl. 5: **G01N 27/12**

⑭ Anmeldetag: **04.07.90**

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.01.92 Patentblatt 92/02

⑰ Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI

⑰ Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**
Wittelsbacherplatz 2
W-8000 MÜNCHEN 2(DE)

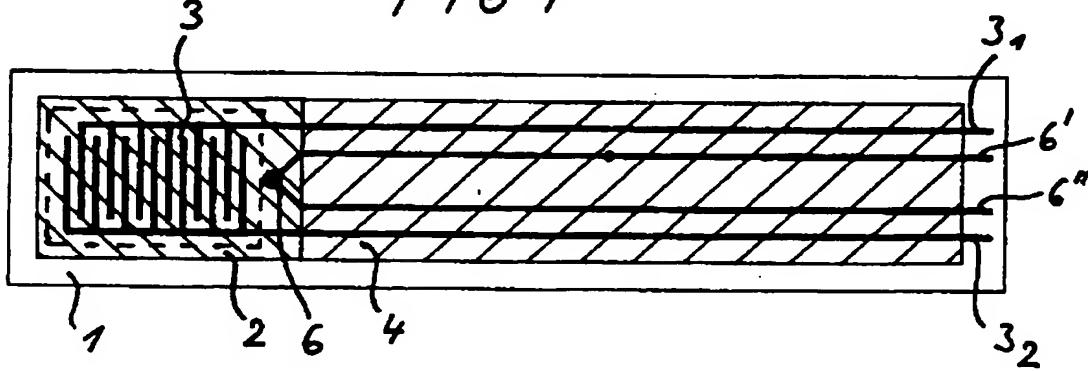
⑱ Erfinder: **Fleischer, Maximilian, Dipl.-Phys.**
Dachauerstrasse 265
W-8000 MÜNCHEN 19(DE)
Erfinder: **Melxner, Hans, Dr. Dipl.-Phys.**
Max-Planck-Strasse 5
W-8013 Haar(DE)

④ Sensor zur Erfassung reduzierender Gase.

⑤ Ein Sensor zur Erfassung reduzierender Gase auf der Grundlage eines halbleitenden, für reduzierende Gase sensiblen Materials, das aus einem oder mehreren halbleitenden Metalloxiden besteht, mit einer Kontaktelektroden-Anordnung (3) zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Materials, einer Heizanordnung zum Heizen des Sensors bei einer vorbestimmten Betriebstemperatur, einer Schutzhülle, die den Sensor vor äußeren mechanischen Einflüssen schützt, und einem Befestigungssockel, bei

dem das für reduzierende Gase sensible Material aus Ga_2O_3 -Keramik besteht und die vorbestimmte Betriebstemperatur unter 700°C , vorzugsweise in einem Bereich von $550 - 600^\circ\text{C}$, liegt. Das für reduzierende Gase sensible Material ist als Ga_2O_3 -Dünnsschicht (2) auf einem elektrisch nichtleitenden Trägerkörper (1) ausgebildet. Der Trägerkörper (1) besteht vorzugsweise aus einem BeO-Körper. Die Kontaktelektroden-Anordnung (3) ist vorzugsweise in die Ga_2O_3 -Dünnsschicht (2) eingebettet.

F1G 1



EP 0 464 244 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Sensor zur Erfassung reduzierender Gase auf der Grundlage eines halbleitenden, für reduzierende Gase sensitiven Materials, das aus einem oder mehreren halbleitenden Metalloxiden besteht, mit einer Kontaktelektroden-Anordnung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Materials, einer Heizanordnung zum Heizen des Sensors bei einer vorbestimmten Betriebstemperatur, einer Schutzhülle, die den Sensor vor äußeren mechanischen Einflüssen schützt, und einem Befestigungssockel.

Zur kalorimetrischen Bestimmung des Gehalts an reduzierendem Gas eines Gasgemisches ist bereits eine Sensor-Anordnung bekannt, bei der an einem Katalysator eine Oxidation des reduzierenden Gases stattfindet, wobei über die Wärmeentwicklung auf den Gehalt an reduzierendem Gas geschlossen wird, vergl. GB-PS 892 530 und J. G. Firth: Trans. Faraday Soc. 62 S 2566 (1966). Sensor, der Fa. Sonoxo beschrieben in R. D. Betta, B. Bynum: A new Combustion Control Sensor, SENSORS April 1987). Ein derartiger Sensor der als "Pellistor" bezeichnet wird, hat den Nachteil, daß eine Fertigung mit reproduzierbaren Eigenschaften der Sensoren kaum möglich ist. Außerdem unterliegt ein derartiger Sensor starken Alterungseinflüssen. Das Meßprinzip verlangt darüber hinaus Oxydationsvorgänge, die zwangsläufig die Zusammensetzung des Gasgemisches verändern.

Die elektrische Leitfähigkeit geeigneter halbleitender Metalloxide ist bei ausreichend hohen Temperaturen abhängig vom Gehalt an oxidierenden und reduzierenden Gasen der sie umgebenden Atmosphäre. Herkömmlicherweise werden als Materialien ZnO und SnO_2 zur Herstellung von derartigen Sensoren verwendet, bei denen durch Zusatz von Edelmetall-Katalysatoren (Pd, Pt, Sb) die Empfindlichkeit auf spezielle reduzierende Gase erhöht wird, vergl. "Figaro" Gas-Sensor, Watson and Jates, 1985 Electron. Eng. S. 47, speziell für CO: Y. Okayama et al. Proc. Int. Meeting Chem. Sensors, Fukuoka, Japan, 1983, Editor. T. Seiyama et al.; für CH_4 z.B. S. Sakai 1983, European Patent Application 115182.

Ein alternatives Material zur Erfassung reduzierender Gase ist Sn^{4+} dotiertes Alpha- Fe_2O_3 (Y. Nakatany et al. Proc. Int. Meeting Chem. Sensors, Fukuoka, Japan, 1983, Editor. T. Seiyama et al.). Ein Nachteil dieser Materialien besteht in einer mangelhaften Langzeitstabilität bei höheren Temperaturen. Außerdem ist eine ausgeprägte Querempfindlichkeit für Sauerstoff zu beobachten.

Aus der GB-PS 1 374 575 ist ein Sensor zum bekannt Erfassen beispielsweise reduzierender Gase bekannt auf der Grundlage eines halbleitenden, für reduzierende Gase sensitiven Materials, das aus einem oder mehreren halbleitenden Metalloxiden besteht, mit einer Kontaktelektroden-Anord-

nung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Materials und einer Heizanordnung zum Heizen des Sensors bei einer vorbestimmten Betriebstemperatur.

5 Das halbleitende Metalloid besteht bei diesem bekannten, auch sauerstoffsensitiven Sensor im wesentlichen aus einem halbleitenden Metalloid mit einem ersten und ggf. einem zweiten Aktivator in Form weiterer Metalloxide, aus dem ein kompakter, im wesentlichen kugelförmiger Widerstandskörper gebildet ist. Ein derartiger Widerstandskörper weist eine relativ hohe Erfassungs-Reaktionszeit auf, ist nur mit aufwendigen Verfahren herstellbar und stellt einen Sensor-Bestandteil dar, der die Fertigung von Sensoren mit gut reproduzierbaren Eigenschaften erschwert.

10 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Sensor der eingangs genannten Art und gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 zu schaffen, der kostengünstig herstellbar ist, eine relativ kleine Erfassungs-Reaktionszeit aufweist und im Übrigen mit gut reproduzierbaren Eigenschaften gefertigt werden kann.

15 Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein Sensor 25 nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 vorgeschlagen, der die im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 angegebenen Merkmale aufweist.

20 Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind 30 durch die in den Unteransprüchen angegebenen Merkmale gekennzeichnet.

25 Ga_2O_3 ist bei Temperaturen über $400^{\circ}C$ ein 35 n-Halbleiter. Über $850^{\circ}C$ steht der Sauerstoffgehalt des Materials in rascher Wechselwirkung mit dem Sauerstoffgehalt der Umgebungsatmosphäre, so daß die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Materials ein Maß für den gegenwärtig herrschenden Sauerstoffpartialdruck ist.

30 Demzufolge kann Ga_2O_3 bei ausreichend hohen 40 Temperaturen als Sauerstoffsensor verwendet werden, wie aus der GP-PS 1 529 461 bekannt ist.

Untersuchungen haben ergeben, daß unter $850^{\circ}C$ die Sauerstoffdiffusion durch das Gitter abnimmt und bei Temperaturen unter $700^{\circ}C$ zum Erliegen kommt. Es liegt eine durch die Temperatur regelbare Sauerstoffsensitivität vor.

45 Unter $700^{\circ}C$ tritt keine Sauerstoffsensitivität, dafür jedoch eine starke Sensitivität gegenüber reduzierenden Gase (z. B. CO oder H_2) auf, die eine 50 Folge von Oberflächenwechselwirkungen ist. Durch geeignete Wahl der Betriebstemperatur des Sensors kann ein Maximum der Sensitivität gegenüber einem reduzierendem Gas erreicht werden.

55 Die durch die Erfindung erzielbaren Vorteile sind:

- Langzeitstabilität des Sensors,
- keine Querempfindlichkeit für O_2 ,
- verfälschungsfreie Erfassung reduzierender

Gase (Ga_2O_3) istkatalytisch nichtaktiv, d. h. es erfolgt keine Wegoxidation reduzierender Gase bei Vorhandensein von O_2),

- durch die benutzte Dünnschichttechnologie kurze Ansprechzeit,
- einfache reproduzierbare Herstellung,
- Miniaturisierbarkeit und einfache Einbindung in Sensorsysteme

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß das für reduzierende Gase sensitive Material aus Ga_2O_3 -Keramik besteht und daß die vorbestimmte Betriebstemperatur unter 700°C , vorzugsweise in einem Bereich von 550 - 600°C , liegt. Das für reduzierende Gase sensitive Material als Ga_2O_3 -Dünnschicht ist auf einem elektrisch nichtleitenden Trägerkörper ausgebildet. Der Trägerkörper besteht vorzugsweise aus einem BeO -Körper. Der Trägerkörper kann auch mit einer Trägerabdeckschicht, vorzugsweise aus BeO , versehen sein, auf die die Dünnschicht aufgebracht ist. Erfindungsgemäß ist in Weiterbildung auch vorgesehen, daß der Trägerkörper mit einer Trägerabdeckschicht aus SiO_2 versehen ist, auf die die Dünnschicht aufgebracht ist.

Die Kontaktelktroden-Anordnung ist entweder direkt auf den Trägerkörper aufgebracht, auf die Trägerabdeckschicht aufgebracht oder in die Dünnschicht eingebettet.

Die Dicke der Dünnschicht beträgt zwischen $0,5$ und $10\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise 1 bis $2\text{ }\mu\text{m}$. Die Dicke der Kontaktelktroden beträgt zwischen 1 und $10\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise 2 bis $3\text{ }\mu\text{m}$. Vorzugsweise bestehen die Kontaktelktroden aus Pt.

Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, daß in Nachbarschaft des für reduzierende Gase sensiven Materials ein Temperatursensor angeordnet ist, der die Ist-Betriebstemperatur erfaßt und dessen Erfassungssignal vorzugsweise zur Regelung auf die Soll-Betriebstemperatur verwendet wird.

Es kann auch vorgesehen sein, daß auf dem Trägerkörper eine Vielzahl von gleichartigen Sensoren und/oder andersartigen Sensoren angeordnet ist.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, daß auf dem Trägerkörper paarweise zumindest ein gasdicht abgedeckter Sensor und nicht ein nichtabgedeckter Sensor zur Erzielung einer Kompensation der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Sensors angeordnet sind. Der gasdicht abgedeckte Sensor und der nichtabgedeckte Sensor können beispielsweise in Reihenschaltung den einen Brückenzweig einer Wheatstone-Brücke bilden. Der andere Brückenzweig ist in diesem Fall aus einer Reihenschaltung zweier ohm'scher Widerstände gebildet. Die Potentialdifferenz zwischen den Verbindungspunkten zwischen den beiden Sensoren einerseits und den

zwei ohm'schen Widerständen des anderen Brückenzweiges andererseits dient als Ausgangssignal.

Die Kontaktelktroden sind jeweils mit einer Anschlußelektrode, die aus Pt besteht, verbunden, wobei die Anschlußelektroden aus dem Sensor herausgeführt sind und zur Erzielung eines katalytisch nichtaktiven Sensors mit einer gasdichten Schutzschicht bedeckt sind.

Die für die reduzierende Gase sensitive Dünnschicht wird vorzugsweise durch HF-Sputtern aufgebracht, wobei als Materialquelle ein Ga_2O_3 -Keramiktarget dient, wobei der Trägerkörper auf eine Temperatur von vorzugsweise 500°C aufgeheizt wird und wobei dem Sputtergas Argon ein Sauerstoffanteil im Bereich von 10 bis 30 , vorzugsweise 20 Volumenprozent, beigemischt wird. Die Kontaktelktroden werden vorzugsweise mittels Siebdruck aufgebracht. Die Kontaktelktroden können alternativ dazu mittels Aufsputtern eines Pt-Films aufgebracht und mittels Photolithographie und anschließender Plasmaätzung strukturiert werden.

Ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Sensors sieht vor, daß in einem ersten Schritt eine erste Lage der Ga_2O_3 -Dünnschicht aufgebracht wird, daß in einem zweiten Schritt auf die erste Lage der Ga_2O_3 -Dünnschicht die Kontaktelktroden-Anordnung aufgebracht wird und daß in einem dritten Schritt eine zweite Lage der Ga_2O_3 -Dünnschicht zur Einbettung der Kontaktelktroden-Anordnung aufgebracht wird.

Zur Einstellung der Stöchiometrie der Ga_2O_3 -Dünnschicht und zum Erzielen der erforderlichen Kristallstruktur der Ga_2O_3 -Dünnschicht wird zweckmäßigerweise ein Temperprozeß an Luft bei Temperaturen um vorzugsweise 1100°C durchgeführt. Zur Einstellung der Stöchiometrie der Ga_2O_3 -Dünnschicht und zum Erzielen der erforderlichen Kristallstruktur der Ga_2O_3 -Dünnschicht kann auch ein Temperprozeß unter reduzierenden Bedingungen bei Temperaturen um vorzugsweise 1100°C durchgeführt werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand mehrerer Figuren im einzelnen beschrieben.

Fig. 1 zeigt die Draufsicht eines Ausführungsbeispiels der Erfindung, bei dem zum Zwecke einer Betriebstemperaturregelung außer dem eigentlichen Sensor ein Thermoelement auf einem Trägerkörper angeordnet ist.

Fig. 2 zeigt die Draufsicht eines weiteren Ausführungsbeispiels der Erfindung, bei dem zum Zwecke einer Betriebstemperaturregelung außer dem eigentlichen Sensor eine Widerstandsschleife auf einem Trägerkörper angeordnet ist.

Fig. 3 zeigt die Drundersicht des in Fig. 1 gezeigten Trägerkörpers mit einer

Fig. 4 Heizanordnung zum Heizen des Sensors.

Fig. 5 zeigt eine Längsschnittsansicht des Sensors gemäß einem Ausführungsbeispiel, bei dem eine Elektrodenanordnung direkt auf einem Trägerkörper sitzt und von einer sensitiven Schicht bedeckt ist.

Fig. 5 zeigt eine Längsschnittsansicht des Sensors gemäß einem anderen Ausführungsbeispiel, bei dem eine Elektrodenanordnung auf einer Trägerkörper-Abdeckschicht sitzt und von einer sensitiven Schicht bedeckt ist.

Fig. 6 zeigt eine Längsschnittsansicht des Sensors gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel, bei dem eine Elektrodenanordnung in eine auf einem Trägerkörper liegende sensitive Schicht eingebettet ist.

Fig. 7 zeigt die Draufsicht einer Anordnung gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel, bei dem ein gasdicht abgedeckter Sensor und ein nichtabgedeckter Sensor zum Zwecke der Kompensation der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Sensors angeordnet sind.

Fig. 8 zeigt die Draufsicht eines Sensorgehäuses für den erfindungsgemäßen Sensor.

Fig. 9 zeigt die Längsschnittsansicht des Sensorgehäuses gemäß Fig. 8.

Fig. 10 zeigt ein Balkendiagramm, das die Temperaturabhängigkeit der Sensitivität des erfindungsgemäßen Sensors darstellt.

Fig. 11 zeigt ein Balkendiagramm, das die Temperaturabhängigkeit der H_2 -Sensitivität einer Ga_2O_3 -Dünnsschicht darstellt.

Fig. 12 zeigt eine Kennlinienschar mit CO-Kennlinien des erfindungsgemäßen Sensors.

Fig. 13 zeigt ein Diagramm, das die Stabilität des erfindungsgemäßen Sensors bei einer Betriebstemperatur von 600 °C veranschaulicht.

Fig. 14 zeigt die H_2 -Kennlinie einer 1 μm - Ga_2O_3 -Dünnsschicht bei einer Betriebstemperatur von 600 °C.

Wie bereits erläutert, zeigt Fig. 1 die Draufsicht eines Ausführungsbeispiels der Erfindung, bei dem zum Zwecke einer Betriebstemperaturregelung außer dem eigentlichen Sensor ein Thermoelement 6 auf einem Trägerkörper 1 angeordnet ist. Das Thermoelement 6 ist zusammen mit der

5 Kontaktelektroden-Anordnung 3, die eine interdigitale Struktur aufweist, auf der Ga_2O_3 -Dünnsschicht 2 angeordnet. Zuleitungsbahnen 3₁ und 3₂, die die Kontaktelektroden-Anordnung 3 von der Außenseite des Sensors her anschließbar machen, sind auf dem Trägerkörper 1 angeordnet und von einer Schutzschicht 4 bedeckt. Zwischen dem Trägerkörper 1 und dieser Schutzschicht 4 liegen außerdem Leiterbahnen 6', 8" zum Verbinden des Thermoelements 6 mit einer externen Meßanordnung.

10 Fig. 2 zeigt, wie bereits erläutert, die Draufsicht eines weiteren Ausführungsbeispiels der Erfindung, bei dem zum Zwecke einer Betriebstemperaturregelung außer dem eigentlichen Sensor eine Widerstandsschleife 7 zusammen mit der Kontaktelektroden-Anordnung 3 auf der Ga_2O_3 -Dünnsschicht 2 angeordnet ist. Die Widerstandsschleife 7 ist über Leiterbahnen kleinen elektrischen Widerstands 7', 7" an eine externe Meßeinrichtung anschließbar. Sowohl das Thermoelement gemäß Figur 1 als auch die Widerstandsschleife gemäß Figur 2 sind derart angeordnet, daß sie die Betriebstemperatur der Ga_2O_3 -Dünnsschicht 2 im Bereich der Kontaktelektroden-Anordnung 3 für Regelzwecke erfassen können.

15 Fig. 3 zeigt, wie bereits erläutert, die Draufsicht des in Fig. 1 gezeigten Trägerkörpers 1 mit einer Heizanordnung 5 zum Heizen der Dünnsschicht 2 bei der erforderlichen Betriebstemperatur.

20 Die Heizanordnung 5 ist über Leiterbahnen 5₁, 5₂ geringen Widerstands an eine externe Heizstromversorgung anschließbar. Diese Leiterbahnen 5₁, 5₂ und die Heizanordnung 5 selbst sind mit einer nichtleitenden Schutzschicht 4' bedeckt.

25 Fig. 4 zeigt, wie bereits erläutert, eine Längsschnittsansicht des Sensors gemäß einem Ausführungsbeispiel, bei dem die Elektrodenanordnung 3, 3' direkt auf dem Trägerkörper 1 sitzt und von einer sensitiven Schicht, nämlich der Ga_2O_3 -Dünnsschicht 2, bedeckt ist. Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel, das in Fig. 5 gezeigt ist, sitzt die Elektroden-Anordnung 3, 3' nicht unmittelbar auf dem Trägerkörper 1, sondern auf einer auf diesem aufgebrachten Trägerkörper-Abdeckschicht 1'. Die Kontaktanordnung 3, 3' ist wie in dem in Fig. 4 gezeigten Ausführungsbeispiel durch die sensitive Schicht, nämlich die Ga_2O_3 -Dünnsschicht 2, bedeckt.

30 Fig. 5 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel, bei dem die Kontaktelektroden-Anordnung 3, 3' in die auf dem Trägerkörper 1 aufgebrachte Ga_2O_3 -Dünnsschicht 2 eingebettet ist.

35 Fig. 6 zeigt die Draufsicht einer Anordnung gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel, bei dem eine Elektrodenanordnung 3, 3' auf einer auf dem Trägerkörper 1 aufgebrachten Trägerkörper-Abdeckschicht 1' sitzt und von einer sensitiven Schicht, nämlich der Ga_2O_3 -Dünnsschicht 2, bedeckt ist. Die Kontaktanordnung 3, 3' ist wie in dem in Fig. 4 gezeigten Ausführungsbeispiel durch die sensitive Schicht, nämlich die Ga_2O_3 -Dünnsschicht 2, bedeckt.

40 Fig. 7 zeigt, wie bereits erläutert, die Draufsicht einer Anordnung gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel, bei dem ein gasdicht abgedeckter Sensor und ein nichtabgedeckter Sensor zum Zwecke der Kompensation der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Sensors

45

50

55

angeordnet sind. Bei diesem Ausführungsbeispiel wird kein Temperaturerfassungselement für den Sensor benötigt. Vielmehr kann durch Auswertung des Widerstandsverhältnisses des mit einer Abdeckschicht 8 gasdicht abgedecktem Sensors 2₂ und des nichtabgedeckten Sensors 2₁ die Temperaturabhängigkeit des Widerstands der Sensorschichten in einem weiten Temperaturbereich ausgeglichen werden. Die beiden Sensoren 2₁ und 2₂ sind jeweils über Leiterbahnen 3₁, 3₁' bzw. 3₂, 3₂' mit nach außen führenden Anschlüssen verbunden. Diese Leiterbahnen niedrigen Widerstands sind jeweils individuell oder gemeinsam durch eine Schutzschicht 4 bedeckt.

Fig. 8 zeigt ein Ausführungsbeispiel eines Sensorgehäuses 9 für den erfindungsgemäßen Sensor. Das Sensorgehäuse 9 weist Gaseinlaßschlitze 10 im Bereich des Sensors, einen Gewindegang 11 zum Einschrauben des Sensorgehäuses 9 beispielweise in einem Meßstutzen des Abgastrakts eines Pkw-Motors, ein Schraubenteil 12, auf das ein Schraubenschlüssel gesetzt werden kann, eine Dichtkappe 13, die das Innere des Sensorgehäuses 9 gegen die umgebende Atmosphäre abdichtet und durch die erforderlichen Anschlußleitungen 15 geführt sind, sowie eine Madenschraube 16 zum Fixieren des Trägerkörpers 1 innerhalb des Sensorgehäuses 9 auf. Fig. 9 zeigt einen Längsschnitt durch das Sensorgehäuse 9 gemäß Fig. 8. Wie ersichtlich, ist die Dichtkappe 13 mittels Schrauben 14 auf dem Schraubenteil 12 befestigt. Die auf dem Trägerkörper 1 des Sensors angeordneten Leiterbahnen sind jeweils mit den betreffenden Anschlußleitungen 15 über Verschweißungspunkte 17 verbunden.

Fig. 10 zeigt ein Balkendiagramm, das die Temperaturabhängigkeit der H₂-Sensitivität einer Ga₂O₃-Dünnsschicht darstellt, und zwar bei einem bestimmten CO-Anteil und einem bestimmten O₂-Anteil.

Fig. 11 zeigt ein Balkendiagramm betreffend die Temperaturabhängigkeit der H₂-Sensitivität einer Ga₂O₃-Dünnsschicht.

Fig. 12 zeigt eine Kennlinienschar mit CO-Kennlinien des erfindungsgemäßen Sensors und einem eingetragenen bevorzugten Arbeitsbereich.

Fig. 13 zeigt ein Diagramm, aus dem die Stabilität des erfindungsgemäßen Ga₂O₃-Sensors bei einer eingestellten Betriebstemperatur von 600 °C dargestellt bei verschiedenen CO-Anteilen eines Gasgemisches hervorgeht.

Fig. 14 zeigt eine H₂-Kennlinie einer Ga₂O₃-Dünnsschicht mit einer Stärke von 1 µm bei einer Betriebstemperatur von 600 °C.

Der erfindungsgemäße Sensor für reduzierende Gase ist vorteilhaft zur Erfassung der Gasanteile in Verbrennungsgasen, z. B. bei Feuerungsanlagen, im Abgaskanal eines Kfz-Motors oder zur Er-

fassung von Prozeßgasen geeignet. Außerdem läßt sich der erfindungsgemäße Sensor vorteilhaft zur Sicherheitsüberwachung bezüglich Explosionsgefahr bei Auftreten von reduzierenden Gasen in Luft, z. B. bei Schlagwetter-Gefährdung in einem Bergwerksstollen, anwenden.

Patentansprüche

- 5 1. Sensor zur Erfassung reduzierender Gase auf der Grundlage eines halbleitenden, für reduzierende Gase sensiblen Materials, das aus einem oder mehreren halbleitenden Metalloxiden besteht, mit einer Kontaktelktroden-Anordnung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Materials, einer Heizanordnung zum Heizen des Sensors bei einer vorbestimmten Betriebstemperatur, einer Schutzhülle, die den Sensor vor äußeren mechanischen Einflüssen schützt, und einem Befestigungssockel, dadurch gekennzeichnet, daß das für reduzierende Gase sensitive Material aus Ga₂O₃-Keramik besteht und daß die vorbestimmte Betriebstemperatur unter 700 °C, vorzugsweise in einem Bereich von 550 - 600 °C, liegt.
- 10 2. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das für reduzierende Gase sensitive Material als Ga₂O₃-Dünnsschicht (2) auf einem elektrisch nichtleitenden Trägerkörper (1) ausgebildet ist.
- 15 3. Sensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkörper (1) aus einem BeO-Körper besteht.
- 20 4. Sensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkörper (1) mit einer Trägerabdeckschicht (1') vorzugsweise aus BeO, versehen ist, auf die die Dünnsschicht (2) aufgebracht ist.
- 25 5. Sensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkörper (1) mit einer Trägerabdeckschicht (1') aus SiO₂ versehen ist, auf die die Dünnsschicht (2) aufgebracht ist.
- 30 6. Sensor nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktelktroden-Anordnung (3) direkt auf den Trägerkörper (1) aufgebracht ist.
- 35 7. Sensor nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktelktroden-Anordnung (3) auf die Trägerabdeckschicht (1') aufgebracht ist.
- 40 8. Sensor nach Anspruch 2, dadurch gekenn-
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

zeichnet, daß die Kontaktelektroden-Anordnung (3) in die Dünnschicht (2) eingebettet ist.

9. Sensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Dünnschicht (2) zwischen 0,5 und 10 μm , vorzugsweise 1 bis 2 μm , beträgt.

10. Sensor nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Kontaktelektroden zwischen 1 und 10 μm , vorzugsweise 2 bis 3 μm , beträgt.

11. Sensor nach einem der Ansprüche 8 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktelektroden aus Pt bestehen.

12. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Nachbarschaft des für reduzierende Gase sensiblen Materials ein Temperatursensor (6; 7) angeordnet ist, der die Ist-Betriebstemperatur erfaßt und dessen Erfassungssignal vorzugsweise zur Regelung auf die Soll-Betriebstemperatur verwendet wird.

13. Sensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Trägerkörper (1) eine Vielzahl von gleichartigen Sensoren und/oder andersartigen Sensoren angeordnet ist.

14. Sensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Trägerkörper (1) paarweise zumindest ein gasdicht abgedeckter Sensor (2₂) und ein nichtabgedeckter Sensor (2₁) zur Erzielung einer Kompensation der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Sensors angeordnet sind.

15. Sensor nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der gasdicht abgedeckte Sensor (2₂) und der nichtabgedeckte Sensor (2₁) in Reihenschaltung den einen Brückenzweig einer Wheatstone-Brücke bilden und daß der andere Brückenzweig aus einer Reihenschaltung zweier ohm'scher Widerstände gebildet ist, wobei die Potentialdifferenz zwischen den Verbindungspunkten zwischen den beiden Sensoren (2₁, 2₂) einerseits und den zwei ohm'schen Widerständen des anderen Brückenzweiges andererseits als Ausgangssignal dient.

16. Sensor nach einer der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktelektroden jeweils mit einer Anschlußelektrode (3₁, 3₂), die vorzugsweise aus Pt besteht, verbunden sind, die aus dem Sensor herausgeführt sind und daß die Anschlußelektroden (3₁,

3₂) zur Erzielung eines katalytisch nichtaktiven Sensors mit einer gasdichten Schutzschicht (4) bedeckt sind.

5 17. Verfahren zur Herstellung des Sensors nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die für reduzierende Gase sensible Dünnschicht (2) durch HF-Sputtern aufgebracht wird, wobei als Materialquelle ein Ga_2O_3 -Keramikarget dient, wobei der Trägerkörper (1) auf eine Temperatur von vorzugsweise 500 °C aufgeheizt wird und wobei dem Sputtergas Argon ein Sauerstoffanteil im Bereich von 10 bis 30, vorzugsweise 20 Volumenprozent, beigemischt wird.

10 18. Verfahren zur Herstellung des Sensors nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die für reduzierende Gase sensible Dünnschicht (2) mittels Siebdrucktechnologie aufgebracht wird.

15 19. Verfahren zur Herstellung des Sensors nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktelektroden mittels Siebdruck aufgebracht werden.

20 20. Verfahren zur Herstellung des Sensors nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktelektroden mittels Aufsputtern einer Pt-Films aufgebracht und mittels Photolithographie und anschließender Plasmaätzung strukturiert werden.

25 21. Verfahren zur Herstellung des Sensors nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Schritt eine erste Lage der Ga_2O_3 -Dünnschicht (2) aufgebracht wird, daß in einem zweiten Schritt auf die erste Lage der Ga_2O_3 -Dünnschicht (2) die Kontaktelektroden-Anordnung (3) aufgebracht wird und daß in einem dritten Schritt eine zweite Lage der Ga_2O_3 -Dünnschicht (2) zur Einbettung der Kontaktelektroden-Anordnung (3) aufgebracht wird.

30 22. Verfahren zur Herstellung des Sensors nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Einstellung der Stöchiometrie der Ga_2O_3 -Dünnschicht (2) und zum Erzielen der erforderlichen Kristallstruktur der Ga_2O_3 -Dünnschicht (2) ein Temperprozeß an Luft bei Temperaturen um vorzugsweise 1100 °C durchgeführt wird.

35 23. Verfahren zur Herstellung des Sensors nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Einstellung der Stöchiometrie der Ga_2O_3 -

Dünnsschicht (2) und zum Erzielen der erforderlichen Kristallstruktur der Ga_2O_3 -Dünnsschicht (2) ein Temperprozeß unter reduzierenden Bedingungen bei Temperaturen um vorzugsweise 1100 °C durchgeführt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG 1

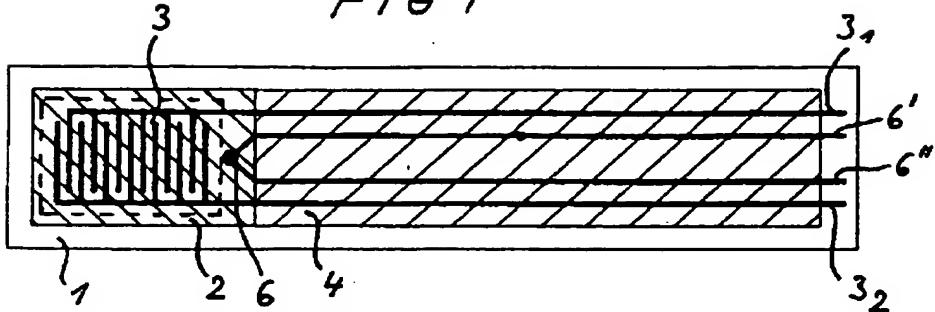


FIG 3

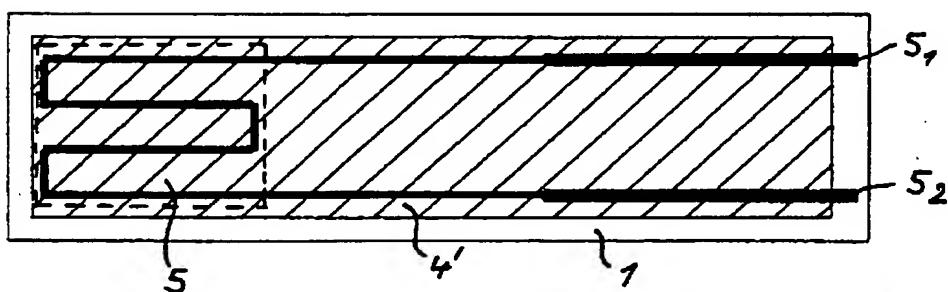


FIG 2

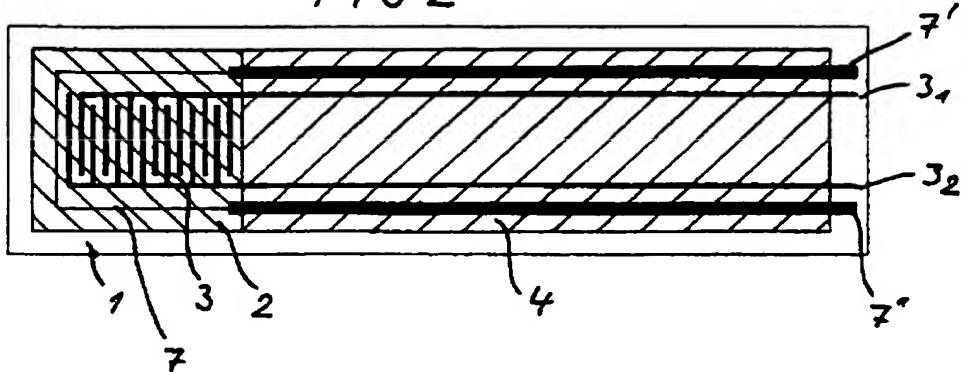


FIG 5

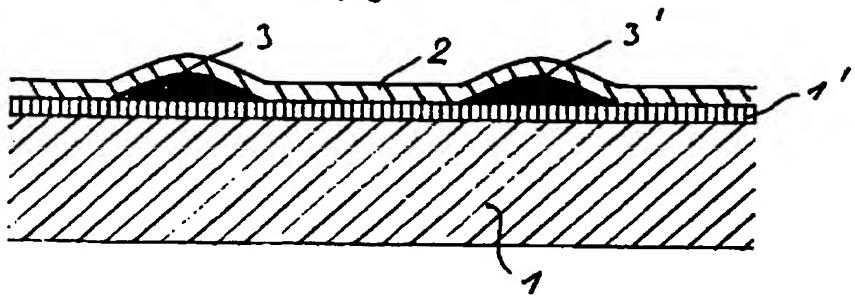


FIG 6

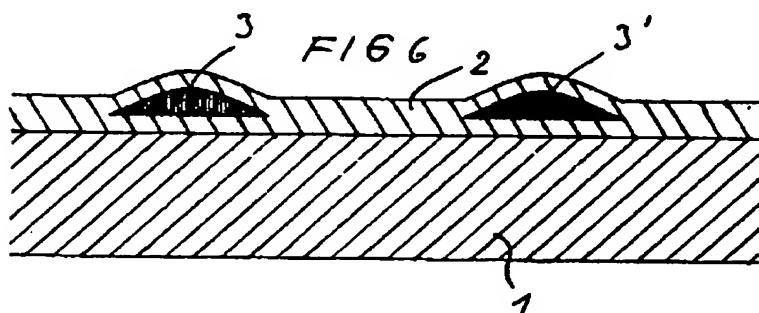


FIG 4

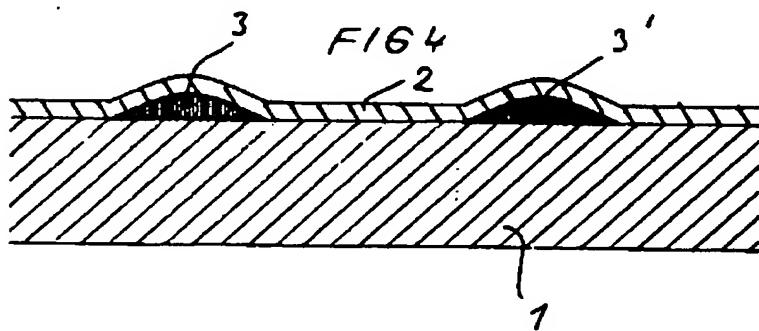
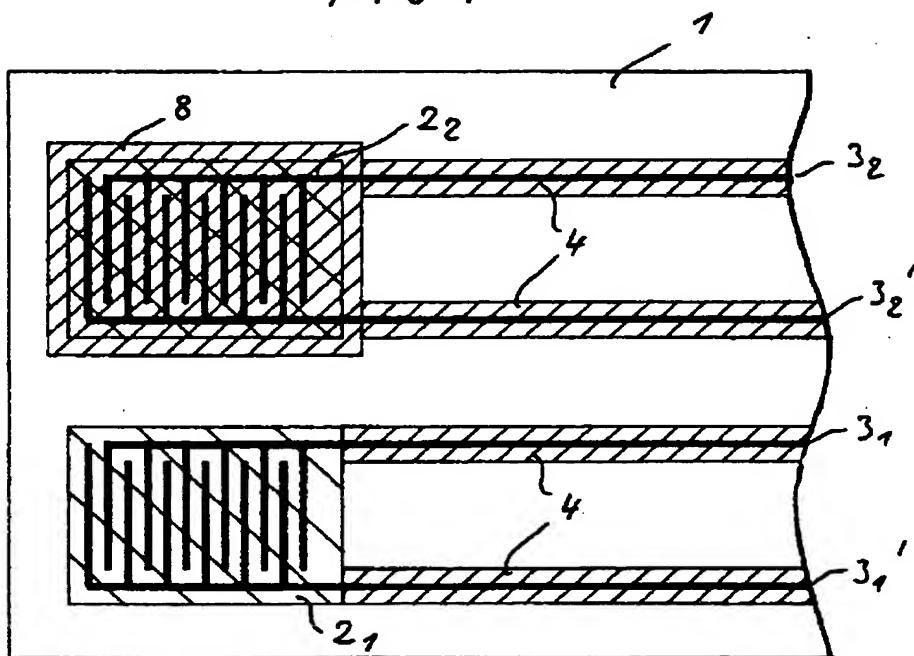
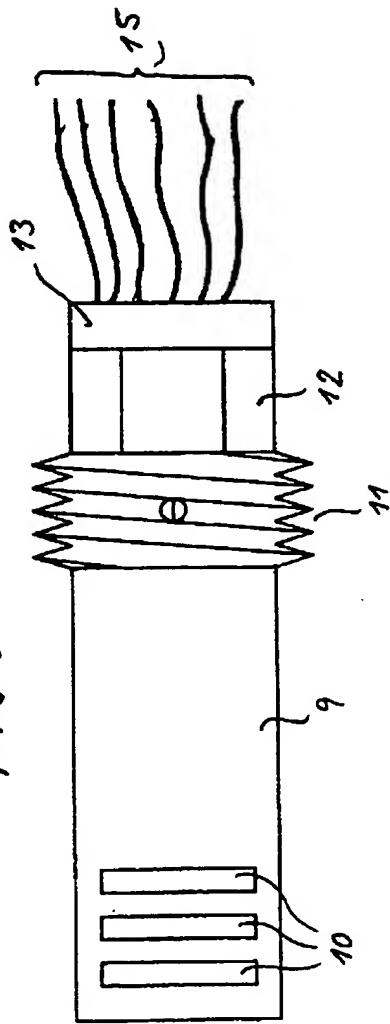


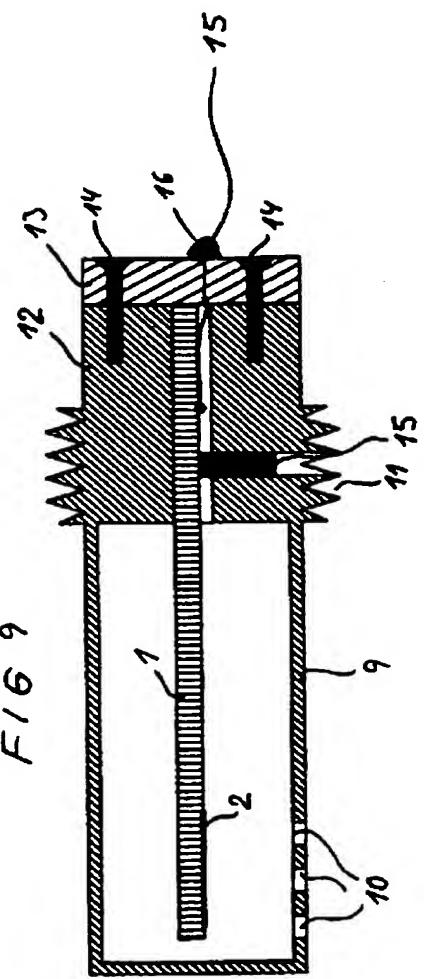
FIG 7



F 16 8

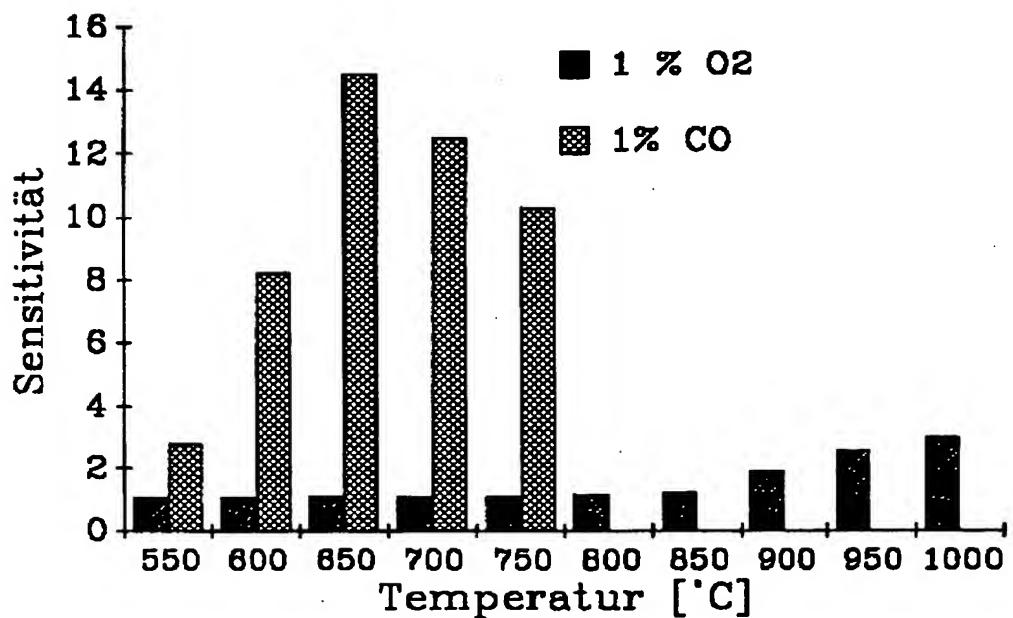


F 16 9



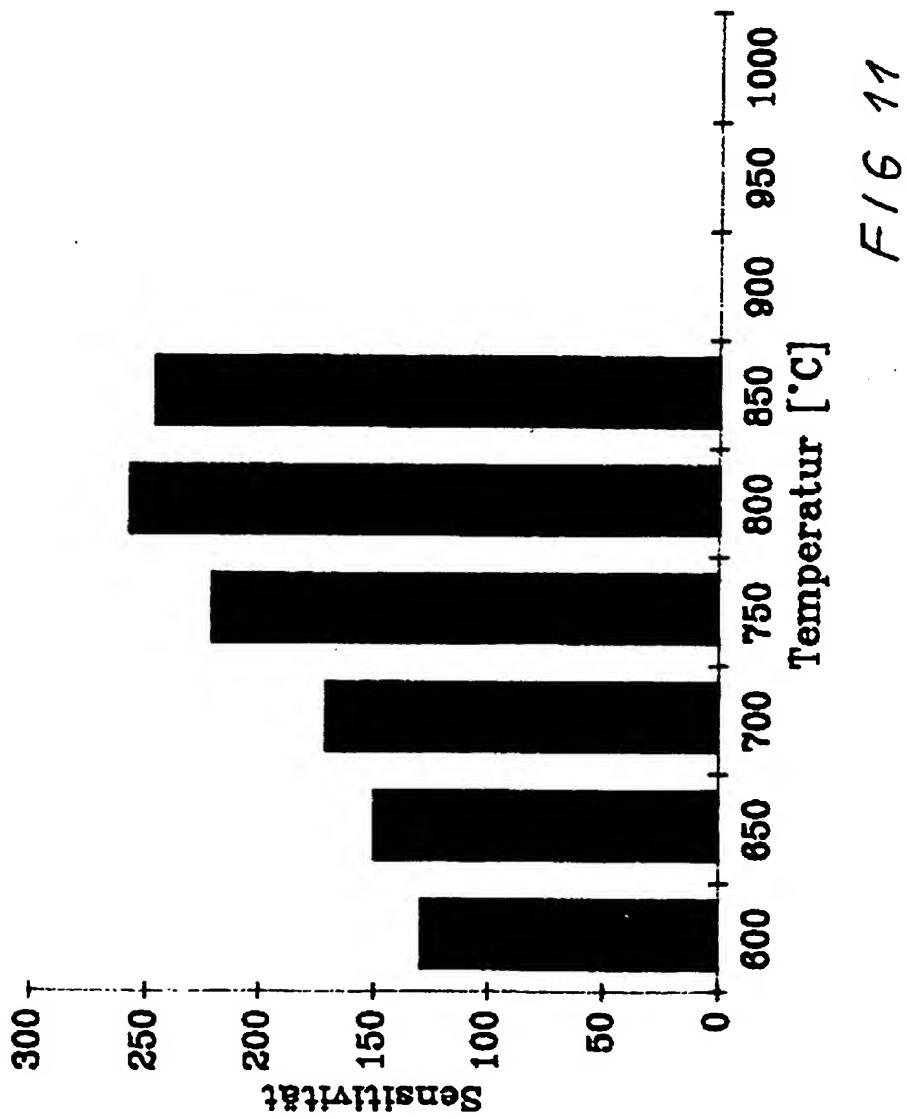
F/6 10

Temperaturabhängigkeit der Sensitivität



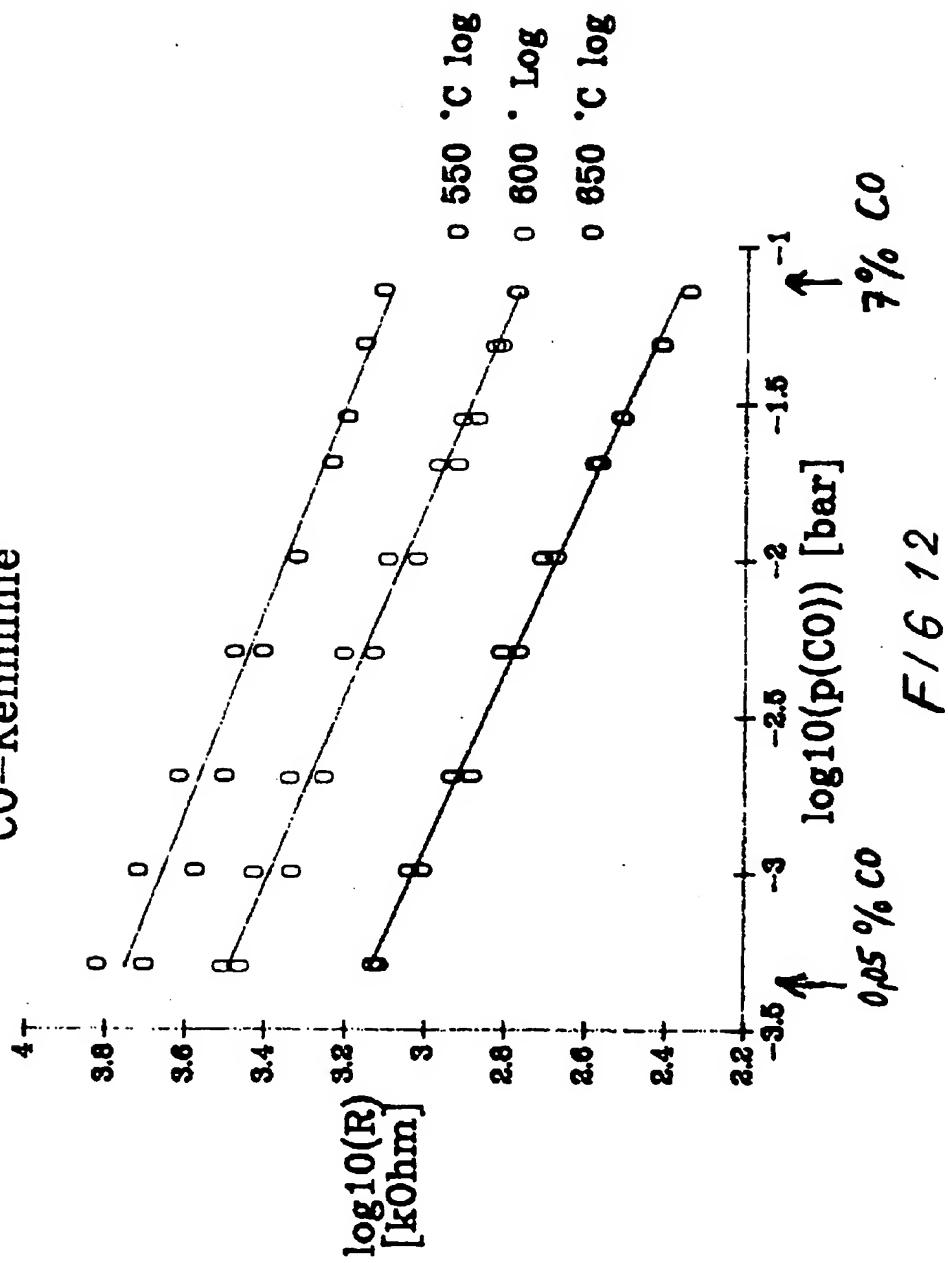
EP 0 464 244 A1

Temperaturabhängigkeit der H₂-Sensitivität
von Ga₂O₃-Dünnsschicht



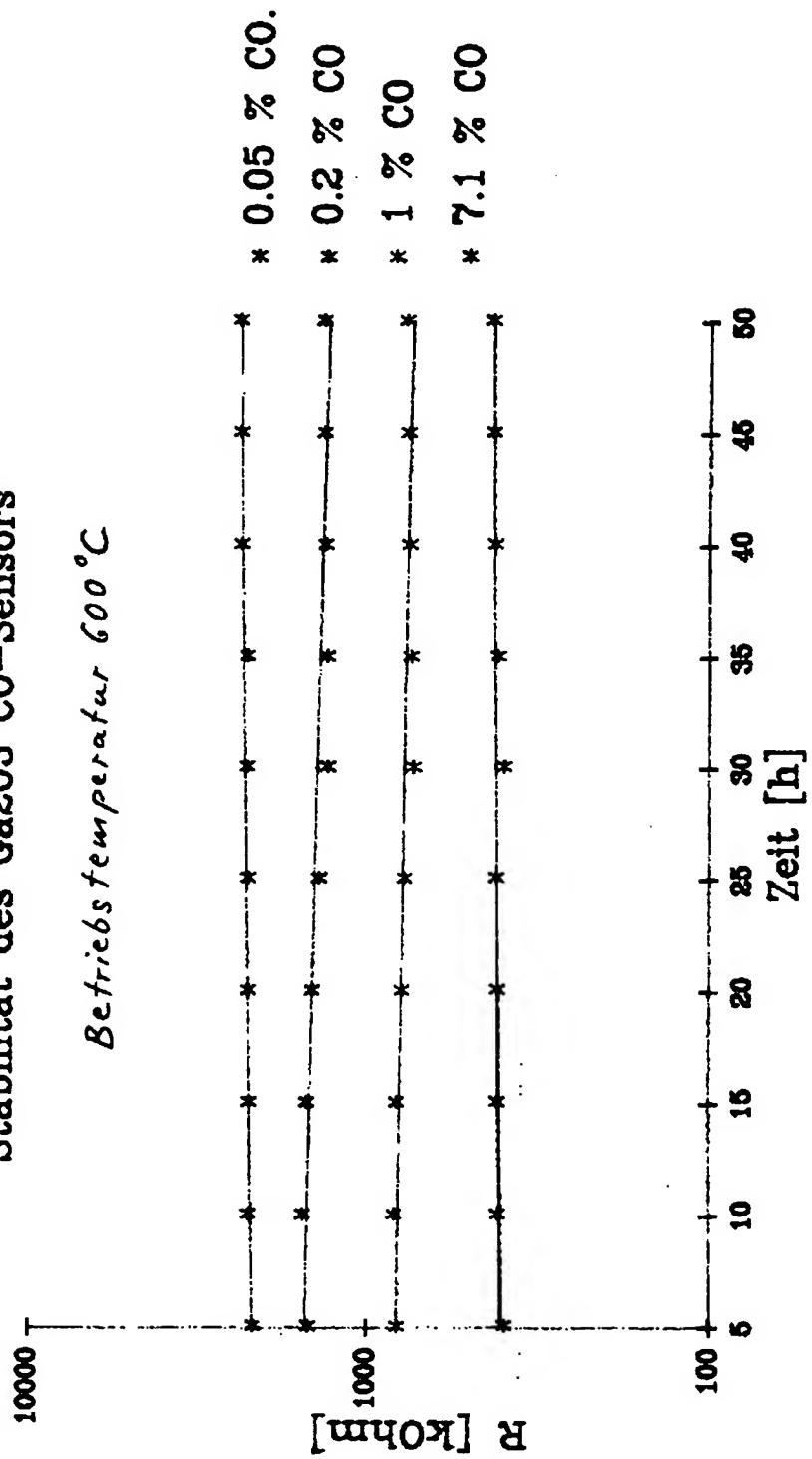
F/6 11

CO-Kennlinie

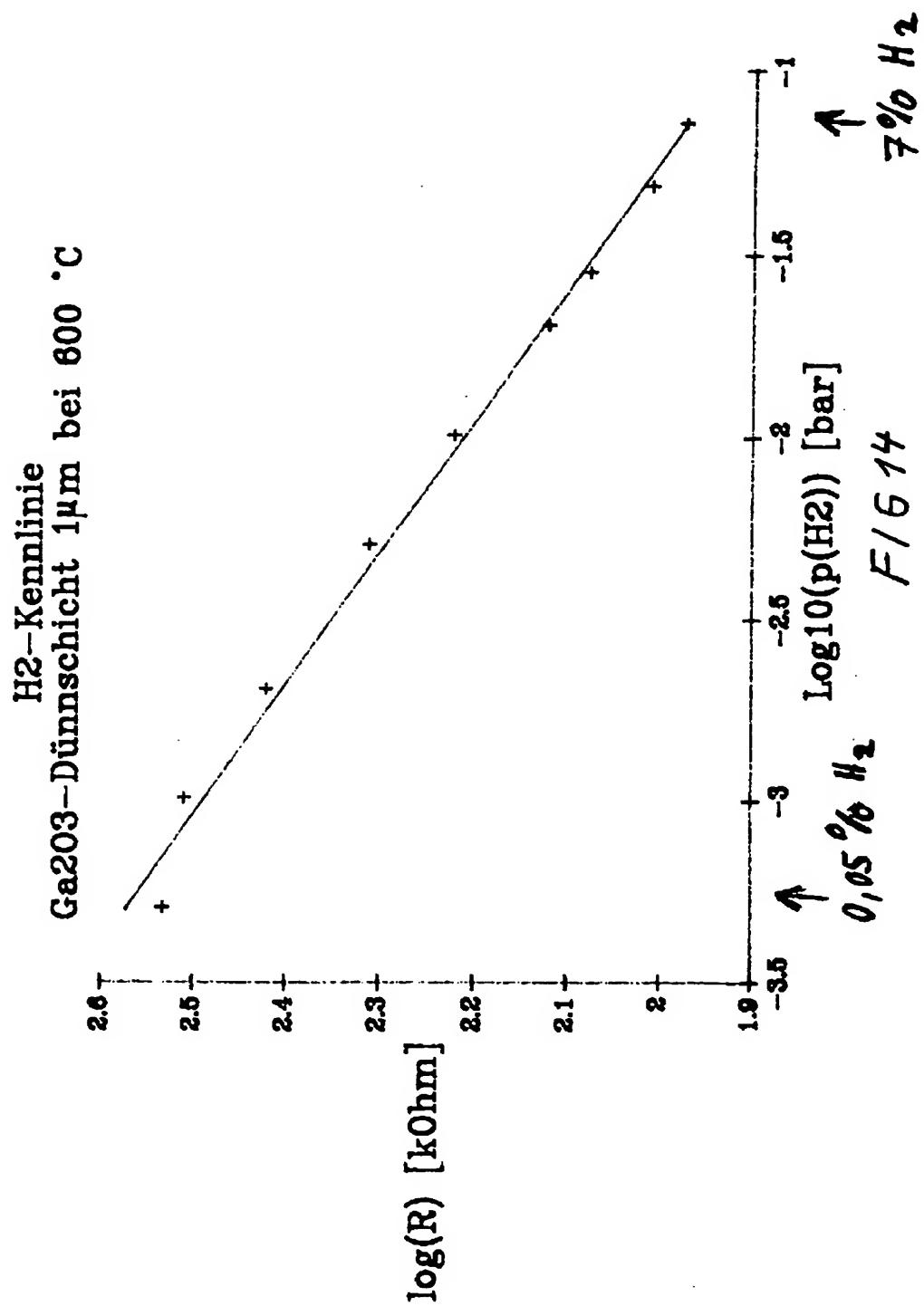


Stabilität des Ga203 CO-Sensors

Betriebstemperatur 600 °C



F1613





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER
RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 2781

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	DE-B-2 651 180 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) " Anspruch 1 "	1-3	G 01 N 27/12
Y	DE-B-2 007 937 (NEW COSMOS ELECTRIC CO., LTD.) " Spalte 3, Zeilen 53-56 "	1-3	
A	FR-A-2 298 104 (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORP.) " ganze Schrift " ; & GB-A-1529461 (Kat. D)	1	
A	FR-A-2 393 302 (FABBRICA ITALIANA MAGNETI MARELLI S.P.A.) " Seite 3, Zeile 7 - Seite 4, Zeile 25 "	1,18,19	
A	DE-A-3 700 256 (PHILIPS PATENTVERWALTUNG GMBH) " Spalte 3, Zeilen 17-25 "	17	
A	GB-A-1 477 082 (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO. LTD.) " Spalte 1, Zeilen 47-66 "	1	
A	US-A-4 453 151 (D.J. LEARY et al.) " Spalte 2, Zeile 60 - Spalte 7, Zeile 15 "	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			G 01 N

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Berlin	08 März 91	BRISON O.P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
A: technologischer Hintergrund		L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument
O: nichtschriftliche Offenbarung		&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
P: Zwischenliteratur		
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		